

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : A61K 7/135		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/62469
		(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:	9. Dezember 1999 (09.12.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/03564 (22) Internationales Anmeldedatum: 25. Mai 1999 (25.05.99) (30) Prioritätsdaten: 198 24 685.4 3. Juni 1998 (03.06.98) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse 67, D-40589 Düsseldorf (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HÖFFKES, Horst [DE/DE]; Carlo-Schmid-Strasse 113, D-40595 Düsseldorf (DE). NEUHAUS, Winifried [DE/DE]; Am Knappen 3, D-40822 Mettmann (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AU, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen</i> <i>Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen</i> <i>eintreffen.</i>	
(54) Title: LIGHTENER (54) Bezeichnung: BLONDIERMITTEL <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: flex-end;"> <div style="text-align: center;"> $\begin{array}{c} R^1 \\ \\ N-R^2 \\ \\ R^3 \end{array} \quad (I)$ </div> <div style="text-align: center;"> $\begin{array}{c} R^7 \\ \\ R^4-N-R^4 \\ \\ R^5 \end{array} \quad \frac{1}{n} X^{n-} \quad (II)$ </div> <div style="text-align: center;"> $\begin{array}{c} R^{11} \\ \\ N-(CH_2)_y-N-R^8 \\ \quad \quad \\ R^{10} \quad R^9 \end{array} \quad (III)$ </div> <div style="text-align: center;"> $-(CH_2CH_2O)_r-(CH_2\overset{CH_3}{CHO})_uH \quad (IVa)$ </div> <div style="text-align: center;"> $-(CH_2\overset{CH_3}{CHO})_n-(CH_2CH_2O)_vH \quad (IVb)$ </div> <div style="text-align: center;"> $-(CH_2)_w-\overset{O}{\parallel}OC-R^{12} \quad (V)$ </div> </div>			
(57) Abstract <p>The invention relates to an agent for lightening human hair based on at least one solid peroxo compound and at least one solid alkaline support and characterized in that said agent is available as a powder or paste containing 0.1 to 25 wt. % of a compound of formula (I) to (III), whereby radicals R¹ to R¹¹ independently stand for hydrogen, branched or unbranched C₁- to C₂₂-alkyl groups, branched or unbranched, mono-unsaturated or poly-unsaturated C₁- to C₂₂-alkyl groups, branched or unbranched C₁- to C₂₂-hydroalkyl groups or substituents of formula (IVa), (IVb) or (V), whereby r, s, u and v can independently vary from 0 to 6, w can be a whole number from 1 to 4 and R¹² can be a branched or unbranched, saturated mono-unsaturated or poly-unsaturated C₁- to C₄-alkyl group, X is an anion of a physiologically compatible inorganic or organic acid, n is a whole number and y is a whole number from 1 to 6, with the proviso that at least one of the radicals R¹ to R³ in the compounds of formula (I) must contain a C₁- to C₂₂ chain, at least one of the radicals R⁴ to R⁷ in the compounds of formula (II) is selected from the substituents of formulae (IVa) or (IVb) and the melting point of compounds of formula (I) to (III) is below 60 °C.</p>			

(57) Zusammenfassung

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Mittel zum Blondieren menschlicher Haare auf Basis mindestens einer festen Peroxoverbindung und mindestens eines festen Alkaliträgers, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Pulver oder als Paste vorliegen und 0,1 bis 25 Gew.-% einer Verbindung der Formeln (I) bis (III), wobei die Reste R¹ bis R¹¹ unabhängig voneinander stehen für Wasserstoff, verzweigte oder unverzweigte C₁- bis C₂₂-Alkylgruppen, verzweigte oder unverzweigte, einfach oder mehrfach ungesättigte C₁- bis C₂₂-Alkylgruppen, verzweigte oder unverzweigte C₁- bis C₂₂-Hydroxyalkylgruppen oder Substituenten der Formeln (IVa), (IVb) oder (V), wobei r, s, u und v unabhängig voneinander von 0 bis 6 variieren können, w eine ganze Zahl von 1 bis 4 und R¹² eine verzweigte oder unverzweigte, gesättigte, einfach oder mehrfach ungesättigte C₁-bis C₂₂-Alkylgruppe sein kann, X ein Anion einer physiologisch verträglichen, anorganischen oder organischen Säure, n eine ganze Zahl und y eine ganze Zahl von 1 bis 6 ist, mit den Maßgaben, daß bei Verbindungen der Formel (I) mindestens einer der Reste R¹ bis R³ eine C₁- bis C₂₂-Kette enthalten muß, bei Verbindungen der Formel (II) mindestens einer der Reste R⁴ bis R⁷ ausgewählt ist aus Substituenten der Formeln (IVa) oder (IVb), und der Schmelzpunkt der Verbindungen der Formel (I) bis (III) unterhalb von 60 °C liegt, enthalten.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LJ	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

„Blondiermittel“

Die Erfindung betrifft ein Blondiermittel für menschliche Haare in Form eines Pulvers oder einer Paste.

Die Veränderung von Form und Farbe der Haare stellt einen wichtigen Bereich der modernen Kosmetik dar. Dadurch kann das Erscheinungsbild der Haare sowohl aktuellen Modeströmungen als auch den individuellen Wünschen der einzelnen Person angepaßt werden. Dabei können Dauerwell- und andere die Haarform verändernde Verfahren nahezu unabhängig vom Typ der zu behandelnden Haare eingesetzt werden. Dagegen sind Färbe- und insbesondere Blondierverfahren auf bestimmte Ausgangshaarfarben begrenzt. So eignen sich für aufhellende Verfahren, die sogenannten Blondierverfahren, im wesentlichen nur dunkelblonde oder hellere Haare. Die Grundlagen der Blondierverfahren sind dem Fachmann bekannt und in einschlägigen Monographien, z.B. von K. Schrader, Grundlagen und Rezepturen der Kosmetika, 2. Auflage, 1989, Dr. Alfred Hüthig Verlag, Heidelberg, oder W. Umbach (Hrg.), Kosmetik, 2. Auflage, 1995, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, zusammenfassend beschrieben.

Zum Blondieren menschlicher Haare – insbesondere für die Strähnchenapplikation – werden üblicherweise feste oder pastenförmige Zubereitungen mit festen Oxidationsmitteln unmittelbar vor der Anwendung mit einer verdünnten Wasserstoffperoxidlösung vermischt. Diese Mischung wird dann auf das Haar aufgebracht und nach einer bestimmten Einwirkzeit wieder ausgespült.

Die genannten Zubereitungen, die vor der Anwendung üblicherweise mit einer Wasserstoffperoxidlösung vermischt werden, werden im weiteren als „Blondiermittel“ bezeichnet. Alle aufgeführten Mengenangaben beziehen sich, soweit nicht anders ausgeführt, ausschließlich auf diese Zubereitungen.

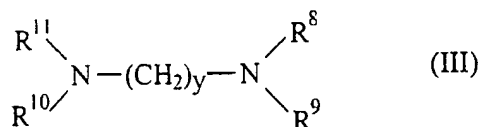
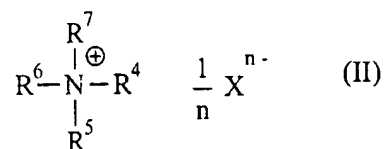
Weder die pastenförmigen noch die pulverförmigen Blondiermittel, die heute auf dem Markt sind, können als optimal angesehen werden. Während die Blondierwirkung auf dem Haar als befriedigend bezeichnet werden kann, bestehen doch noch eine Reihe von Nachteilen und Problemen sowohl bei der Herstellung als auch bei der Handhabung dieser Mittel. Bei pastenförmigen Mitteln, die aus Stabilitätsgründen hochviskos eingestellt werden, können insbesondere die Dosierung und das Mischungsverhalten in der Wasserstoffperoxidlösung noch nicht befriedigen. Ferner ist das Staubverhalten bei der Konfektionierung von Pasten ein Problem. Bei pulverförmigen Mitteln stehen das Staubverhalten, sowohl bei der Herstellung als auch bei der Anwendung, sowie ebenfalls das Mischungsverhalten bei der Anwendung im Mittelpunkt der Verbesserungsbemühungen.

In der EP-B1-0 560 088 wurde beispielsweise vorgeschlagen, das Staubverhalten von Blondierpulvern durch Zugabe von Ölen oder flüssigen Wachsen zu verbessern. In der deutschen Anmeldung DE-A1-196 00 216 war weiterhin vorgeschlagen worden, zur Entstaubung spezielle Ether in Mengen von 4 - 20 Gew.-% bezogen auf das gesamte Blondierpulver, einzusetzen. Pastenförmige Blondiermittel wurden in der DE-A1-38 14 356 zur Vermeidung von Staubbildung bei der Verarbeitung beschrieben.

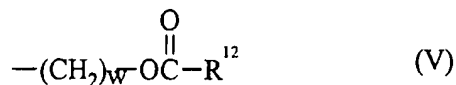
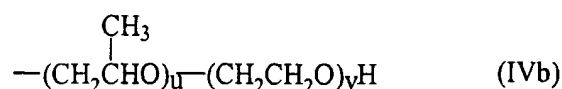
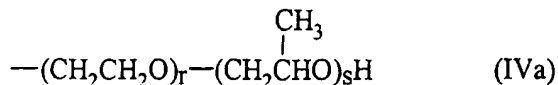
Bei der Formulierung von Blondiermitteln muß ferner berücksichtigt werden, daß diese Mittel häufig Ammoniumsalze, wie z.B. Ammoniumchlorid oder Ammoniumperoxidisulfat enthalten. Basische Komponenten können während der Lagerung mit diesen Salzen unter Freisetzung von Ammoniak reagieren und somit zu einer Geruchsbelästigung führen bzw. die Lagerstabilität herabsetzen.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß Blondiermittel mit hervorragendem Staubverhalten, sehr guter Lagerfähigkeit und weiteren vorteilhaften Eigenschaften erhalten werden, wenn diese Mittel bestimmte Substanzen aus der Gruppe der Amine und Ammoniumverbindungen enthalten.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher Mittel zum Blondieren menschlicher Haare auf Basis mindestens einer festen Peroxoverbindung und mindestens eines festen Alkaliträgers, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Pulver oder als Paste vorliegen und 0,1 bis 25 Gew.-% einer Verbindung der Formeln (I) bis (III),



wobei die Reste R^1 bis R^{11} unabhängig voneinander stehen für Wasserstoff, verzweigte oder unverzweigte C_1 - bis C_{22} -Alkylgruppen, verzweigte oder unverzweigte, einfach oder mehrfach ungesättigte C_1 - bis C_{22} -Alkylgruppen, verzweigte oder unverzweigte C_1 - bis C_{22} -Hydroxyalkylgruppen oder Substituenten der Formeln (IVa), (IVb) oder (V)



wobei r, s, u und v unabhängig voneinander von 0 bis 6 variieren können, w eine ganze Zahl von 1 bis 4 und R^{12} eine verzweigte oder unverzweigte, gesättigte, einfach oder mehrfach ungesättigte C_1 - bis C_{22} -Alkylgruppe sein kann, X ein Anion einer physiologisch verträglichen, anorganischen oder organischen Säure, n eine ganze Zahl und y eine ganze Zahl von 1 bis 6 ist, mit den Maßgaben, daß bei Verbindungen der Formel (I) mindestens einer der Reste R^1 bis R^3 eine C_1 - bis C_{22} -Kette enthalten muß, bei Verbindungen der Formel (II) mindestens einer der Reste R^4 bis R^7 ausgewählt ist aus Substituenten der Formeln (IVa) oder (IVb), und der Schmelzpunkt der Verbindungen der Formel (I) bis (III) unterhalb von 60 °C liegt, enthalten.

Die erfindungsgemäßen Blondiermittel enthalten als erste zwingende Komponente eine feste Peroxoverbindung. Die Auswahl dieser Peroxoverbindung unterliegt prinzipiell keinen Beschränkungen; übliche, dem Fachmann bekannte Peroxoverbindungen sind beispielsweise Ammoniumperoxidisulfat, Kaliumperoxidisulfat, Natriumperoxidisulfat, Ammoniumpersulfat, Kaliumpersulfat, Natriumpersulfat, Kaliumperoxidphosphat, Percarbonate wie Magnesiumpercarbonat, Peroxide wie Bariumperoxid sowie Perborate, Harnstoffperoxid und Melaminperoxid. Unter diesen Peroxoverbindungen, die auch in Kombination eingesetzt werden können, sind erfindungsgemäß die anorganischen Verbindungen bevorzugt. Besonders be-

vorzugt sind die Peroxidisulfate, insbesondere Kombinationen aus mindestens zwei Peroxidisulfaten.

Die Peroxoverbindungen sind in den erfindungsgemäßen Blondiermitteln bevorzugt in Mengen von 20-80 Gew.-%, insbesondere in Mengen von 40-70 Gew.-%, enthalten.

Als weitere zwingende Komponente enthalten die erfindungsgemäßen Blondiermittel ein Alkalisierungsmittel, das zur Einstellung des alkalischen pH-Wertes der Anwendungsmischung dient. Erfindungsgemäß können die dem Fachmann ebenfalls für Blondiermittel bekannten, üblichen Alkalisierungsmittel wie Ammonium-, Alkalimetall- und Erdalkalimetallhydroxyde, -carbonate, -hydrogencarbonate, -hydroxycarbonate, -silikate, insbesondere -metasilikate, sowie Alkaliphosphate verwendet werden. In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Blondiermittel mindestens zwei unterschiedliche Alkalisierungsmittel. Dabei können Mischungen beispielsweise aus einem Metasilikat und einem Hydroxycarbonat bevorzugt sein.

Die erfindungsgemäßen Blondiermittel enthalten Alkalisierungsmittel bevorzugt in Mengen von 10-30 Gew.-%, insbesondere 15-25 Gew.-%.

Erfindungswesentlich ist die dritte zwingende Komponente der Blondiermittel, die Verbindung gemäß einer der Formeln (I) bis (III).

Als erfindungsgemäß besonders geeignet haben sich Verbindungen gemäß Formel (I) bis (III) erwiesen, bei denen einer der Substituenten eine verzweigte oder unverzweigte, gesättigte, einfach oder mehrfach ungesättigte C₁- bis C₂₂-Alkylgruppe ist. Dabei kann es sich jeweils um einheitliche Substanzen handeln. Es

ist jedoch in der Regel bevorzugt, bei der Herstellung dieser Stoffe von nativen pflanzlichen oder tierischen Rohstoffen auszugehen, so daß man Substanzgemische mit unterschiedlichen, vom jeweiligen Rohstoff abhängigen Alkylkettenlängen erhält. Solche Verbindungen werden im Folgenden z.B. als Kokosamin, Talgamin oder Sojaamin bezeichnet.

Beispiele für Amine gemäß Formel (I) sind das Monoethanolamin, Triethanolamin sowie das 2-Amino-2-methyl-1-propanol.

Besonders bevorzugte Amine gemäß Formel (I) sind ethoxylierte Kokosamine und Derivate des Sojaamins, insbesondere das PEG-3-Cocamine und das Dihydroxyethyl Soyamine Dioleate.

Die Verbindungen der Formel (II) liegen erfindungsgemäß als physiologisch verträgliche Salze mit anorganischen oder organischen Säuren vor. Beispiele für solche Salze sind die Chloride, die Bromide, die Sulfate, die Phosphate, die Acetate, die Propionate, die Citrate und die Lactate. Erfindungsgemäß bevorzugt sind die Chloride. Beispiele für Verbindungen der Formel (II) sind die unter dem Handelsnamen Ethoquad[®] vertriebenen ethoxylierten quartären Ammoniumverbindungen der Firma Akzo Nobel.

Eine besonders bevorzugte Verbindung der Formel (III) ist das unter dem Handelsnamen Ethoduomeen[®] T20 vertriebene PEG-10 Tallow Aminopropylamine, als Beispiel für ein ethoxyliertes Derivat des Talgamins.

Die erfindungsgemäßen Blondiermittel enthalten die Verbindungen der Formeln (I) bis (III) bevorzugt in einer Menge von 0,8-25 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt in einer Menge von 0,8-12 Gew.-%, insbesondere in einer Menge von 1-8 Gew.-%.

Weiterhin hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn die erfindungsgemäßen Blondiermittel nichtionogene grenzflächenaktive Stoffe enthalten. Dabei sind solche grenzflächenaktive Stoffe, die einen HLB-Wert von 5,0 und größer aufweisen, bevorzugt. Für die Definition des HLB-Wertes wird ausdrücklich auf die Ausführungen in Hugo Janistyn, Handbuch der Kosmetika und Riechstoffe, III. Band: Die Körperpflegemittel, 2. Auflage, Dr. Alfred Hüthig Verlag Heidelberg, 1973, Seiten 68-78 und Hugo Janistyn, Taschenbuch der modernen Parfümerie und Kosmetik, 4. Auflage, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft m.b.H. Stuttgart, 1974, Seiten 466-474, sowie die darin zitierten Originalarbeiten Bezug genommen.

Besonders bevorzugte nichtionogene oberflächenaktive Substanzen sind dabei wegen der einfachen Verarbeitbarkeit Substanzen, die kommerziell als Feststoffe oder Flüssigkeiten in reiner Form erhältlich sind. Die Definition für Reinheit bezieht sich in diesem Zusammenhang nicht auf chemisch reine Verbindungen. Vielmehr können, insbesondere wenn es sich um Produkte auf natürlicher Basis handelt, Mischungen verschiedener Homologen eingesetzt werden, beispielsweise mit verschiedenen Alkylkettenlängen, wie sie bei Produkten auf Basis natürlicher Fette und Öle erhalten werden. Auch bei alkoxylierten Produkten liegen üblicherweise Mischungen unterschiedlicher Alkoxylierungsgrade vor. Der Begriff Reinheit bezieht sich in diesem Zusammenhang vielmehr auf die Tatsache, daß die gewählten Substanzen bevorzugt frei von Lösungsmitteln, Stellmitteln und anderen Begleitstoffen sein sollen.

Bevorzugte nichtionogene grenzflächenaktive Stoffe sind

- alkoxylierte Fettalkohole mit 8 bis 22, insbesondere 10 bis 16, Kohlenstoffatomen in der Fettalkylgruppe und 1 bis 30, insbesondere 1 bis 15, Ethylenoxid- und/oder Propylenoxid-Einheiten. Bevorzugte Fettalkylgruppen sind beispielsweise Lauryl-, Myristyl-, Cetyl-, aber auch Stearyl-, Isostearyl- und Oleylgruppen. Besonders bevorzugte Verbindungen dieser Klasse sind beispielsweise Laurylalkohol mit 2 bis 4 Ethylenoxid-Einheiten, Oleyl- und Cetylalkohol mit

jeweils 5 bis 10 Ethylenoxideinheiten, Cetyl- und Stearylalkohol sowie deren Mischungen mit 10 bis 30 Ethylenoxideinheiten sowie das Handelsprodukt Aethoxal[®]B (Henkel), ein Laurylalkohol mit jeweils 5 Ethylenoxid- und Propylenoxideinheiten. Neben den üblichen alkoxylierten Fettalkoholen können auch sogenannte „endgruppenverschlossene“ Verbindungen erfindungsgemäß eingesetzt werden. Bei diesen Verbindungen weist die Alkoxygruppe am Ende keine OH-Gruppe auf, sondern ist in Form eines Ethers, insbesondere eines C₁-C₄-Alkyl-Ethers, „verschlossen“. Ein Beispiel für eine solche Verbindung ist das Handelsprodukt Dehypon[®]LT 054, ein C₁₂₋₁₈-Fettalkoholol + 4,5 Ethylenoxid-butylether.

- alkoxylierte Fettsäuren mit 8 bis 22, insbesondere 10 bis 16, Kohlenstoffatomen in der Fettsäuregruppe und 1 bis 30, insbesondere 1 bis 15, Ethylenoxid- und/oder Propylenoxid-Einheiten. Bevorzugte Fettsäuren sind beispielsweise Laurin-, Myristin-, Palmitin-, Stearin-, Isostearin- und Ölsäure.
- alkoxylierte, bevorzugt propoxylierte und insbesondere ethoxylierte, Mono-, Di- und Triglyceride. Beispiele für bevorzugte Verbindungen sind Glycerinmonolaurat + 20 Ethylenoxid und Glycerinmonostearat + 20 Ethylenoxid.
- Polyglycerinester und alkoxylierte Polyglycerinester. Bevorzugte Verbindungen dieser Klasse sind beispielsweise Poly(3)glycerindiisostearat (Handelsprodukt: Lameform[®]TGI (Henkel)) und Poly(2)glycerinpolyhydroxystearat (Handelsprodukt: Dehymuls[®]PGPH (Henkel)).
- Sorbitan-Fettsäureester und alkoxylierte Sorbitan-Fettsäureester wie beispielsweise Sorbitanmonolaurat und Sorbitanmonolaurat + 20 Ethylenoxid (EO).
- Alkylphenole und Alkylphenolalkoxylate mit 6 bis 21, insbesondere 6 bis 15, Kohlenstoffatomen in der Alkylkette und 0 bis 30 Ethylenoxid- und/oder Propylenoxid-Einheiten. Bevorzugte Vertreter dieser Klasse sind beispielsweise

Nonylphenol - 4 EO, Nonylphenol + 9 EO, Octylphenol + 3 EO und Octylphenol - 8 EO.

Besonders bevorzugte Klassen an nichtionogenen grenzflächenaktiven Stoffen stellen die alkoxylierten Fettalkohole, die alkoxylierten Fettsäuren sowie die Alkylphenole und Alkylphenolalkoxylate dar.

Als besonders vorteilhaft haben sich erfindungsgemäße Mittel erwiesen, die nichtionogene grenzflächenaktive Substanzen in Mengen von 0,5 - 10 Gew.-% enthalten.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Blondiermittel alle in solchen Zubereitungen bekannten Wirk-, Zusatz- und Hilfsstoffe enthalten. In vielen Fällen enthalten die Färbemittel mindestens ein Tensid, wobei prinzipiell sowohl anionische als auch zwitterionische, ampholytische und kationische Tenside geeignet sind. In vielen Fällen hat es sich aber als vorteilhaft erwiesen, die Tenside aus anionischen, kationischen oder nichtionischen Tensiden auszuwählen. Anionische Tenside können dabei ganz besonders bevorzugt sein.

Bevorzugte anionische Tenside sind Alkylsulfate, Ethercarbonsäuresalze mit 10 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und bis zu 12 Glykolethergruppen im Molekül wie $C_{12}H_{25}-(C_2H_4O)_6-CH_2-COONa$ sowie insbesondere Salze von gesättigten und speziell ungesättigten C_8-C_{22} -Carbonsäuren wie Ölsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure und Palmitinsäure.

Diese anionischen Tenside sollten bevorzugt in fester, insbesondere Pulverform vorliegen. Ganz besonders bevorzugt sind dabei bei Raumtemperatur feste Seifen, insbesondere Natriumstearat. Diese liegen bevorzugt in Mengen von 5 bis 20 Gew.-%, insbesondere 10 bis 15 Gew.-%, vor.

Als nichtionische Tenside eignen sich insbesondere C_8 - C_{22} -Alkylmono- und oligoglycoside und deren ethoxylierte Analoga. Insbesondere die nichtethoxylierten Verbindungen, die zudem in Pulverform kommerziell erhältlich sind, haben sich als besonders geeignet erwiesen.

Beispiele für die in den erfindungsgemäßen Haarbehandlungsmitteln verwendbaren kationischen Tenside sind insbesondere quartäre Ammoniumverbindungen. Bevorzugt sind Ammoniumhalogenide wie Alkyltrimethylammoniumchloride, Dialkyldimethylammoniumchloride und Trialkylmethylammoniumchloride, z. B. Cetyltrimethylammoniumchlorid, Stearyltrimethylammoniumchlorid, Distearyldimethylammoniumchlorid, Lauryldimethylammoniumchlorid, Lauryldimethylbenzylammoniumchlorid und Tricetylmethylammoniumchlorid. Weitere erfindungsgemäß verwendbare kationische Tenside stellen die quaternisierten Proteinhydrolysate dar.

Alkylamidoamine, insbesondere Fettsäureamidoamine wie das unter der Bezeichnung Tego Amid[®]S 18 erhältliche Stearylamidopropyldimethylamin, zeichnen sich neben einer guten konditionierenden Wirkung speziell durch ihre gute biologische Abbaubarkeit aus.

Ebenfalls sehr gut biologisch abbaubar sind quaternäre Esterverbindungen, sogenannte "Esterquats", wie das unter der Bezeichnung Dehyquart[®]F 75 in Abmischung mit Cetearylalkohol erhältliche Distearoylethylhydroxyethylammoniummethosulfat.

Bei den als Tenside eingesetzten Verbindungen mit Alkylgruppen kann es sich jeweils um einheitliche Substanzen handeln. Es ist jedoch in der Regel bevorzugt, bei der Herstellung dieser Stoffe von nativen pflanzlichen oder tierischen Rohstoffen auszugehen, so daß man Substanzgemische mit unterschiedlichen, vom jeweiligen Rohstoff abhängigen Alkylkettenlängen erhält.

Weitere Wirk-, Hilfs- und Zusatzstoffe sind beispielsweise

- nichtionische Polymere wie beispielsweise Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, Polyvinylpyrrolidon und Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymere und Polysiloxane,
- kationische Polymere wie quaternisierte Celluloseether und andere, als Feststoff stabile bzw. im Handel erhältliche Verbindungen,
- zwitterionische und amphotere Polymere, die als Feststoffe stabil bzw. bevorzugt als Handelsprodukte erhältlich sind,
- anionische Polymere wie beispielsweise Polyacrylsäuren, vernetzte Polyacrylsäuren und Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymere, sofern diese als Feststoffe stabil bzw. bevorzugt im Handel erhältlich sind,
- Verdickungsmittel wie Agar-Agar, Guar-Gum, Alginate, Xanthan-Gum, Gummi arabicum, Karaya-Gummi, Johannisbrotkernmehl, Leinsamengummen, Dextrane, Cellulose-Derivate, z. B. Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Carboxymethylcellulose, Stärke-Fractionen und Derivate wie Amylose, Amylopektin und Dextrine, Tone wie z. B. Bentonit oder vollsynthetische Hydrokolloide wie z.B. Polyvinylalkohol,
- Strukturanten wie Glucose, Maleinsäure und Milchsäure,
- haarkonditionierende Verbindungen wie Phospholipide, beispielsweise Sojalecithin, Ei-Lecitin und Kepheline, sowie Silikonöle
- Proteinhydrolysate, insbesondere Elastin-, Kollagen-, Keratin-, Milcheiweiß-, Sojaprotein- und Weizenproteinhydrolysate, deren Kondensationsprodukte mit Fettsäuren sowie quaternisierte Proteinhydrolysate,
- Parfümöle, Dimethylisobutylid und Cyclodextrine,
- Farbstoffe zum Einfärben der Zubereitungen,

- Wirkstoffe wie Panthenol, Pantothensäure, Allantoin, Pyrrolidoncarbonsäuren und deren Salze,
- Cholesterin,
- Fette und Wachse wie Walrat, Bienenwachs, Montanwachs, Paraffine,
- Fettalkohole und Fettsäureester,
- Fettsäurealkanolamide,
- Komplexbildner wie EDTA, NTA und Phosphonsäuren,
- Quell- und Penetrationshilfsstoffe wie Carbonate, Hydrogencarbonate, Guanidine, Harnstoffe sowie primäre, sekundäre und tertiäre Phosphate,

Die Auswahl dieser weiteren Stoffe wird der Fachmann gemäß der gewünschten Eigenschaften der Mittel treffen.

In einer bevorzugten Ausführungsform, insbesondere wenn das Haar nicht übermäßig beschwert werden soll, sind die erfindungsgemäßen Mittel im übrigen frei von Ölen und flüssigen Wachsen. Dabei ist klarzustellen, daß der Begriff Öle die bekannten fetten und synthetischen Öle, nicht aber Parfümöle umfaßt, die selbstverständlich in geringen Mengen als Duftstoffe eingesetzt werden können.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Blondiermittel kann nach den üblichen, dem Fachmann bekannten Verfahren erfolgen.

Ein bevorzugtes Verfahren besteht darin, die anorganischen, als Feststoff vorliegenden Komponenten, gegebenenfalls nach Mischung z.B. in einem Drais-Mischer, vorzulegen und mit dem grenzflächenaktiven Mittel zu besprühen. Dies erfolgt bevorzugt bei Raumtemperatur, d. h. bei Temperaturen unterhalb von ca. 30 °C;

lediglich wenn die gewählten staubbindenden Komponenten bei diesen Temperaturen nicht als Flüssigkeit vorliegen, wird man erhöhte Temperaturen anwenden.

Ein weiteres Herstellungsverfahren für die erfindungsgemäßen Blondiermittel ist das Vermahlen aller Komponenten in einer Kugelmühle, einer Ringwalzenmühle oder insbesondere einer Spindelmühle.

Schließlich ist es möglich, die pulverförmigen Blondiermittel durch Mischen aller Komponenten und die anschließende Behandlung, bevorzugt bei erhöhten Temperaturen, im Wirbelbett herzustellen.

Für die Anwendung der erfindungsgemäßen Mittel auf dem Haar werden die Blondiermittel unmittelbar vor dem Auftragen mit einer Wasserstoffperoxid-Lösung vermischt. Die Konzentration dieser Wasserstoffperoxid-Lösung wird einerseits von den gesetzlichen Vorgaben und andererseits von dem gewünschten Effekt bestimmt: in der Regel werden 6- bis 12prozentige Lösungen in Wasser verwendet. Die Mengenverhältnisse von Blondiermittel und Wasserstoffperoxid-Lösung liegen dabei üblicherweise im Bereich 1:1 bis 1:2, wobei ein Überschuß an Wasserstoffperoxid-Lösung insbesondere dann gewählt wird, wenn keine zu ausgeprägte Blondierwirkung erwünscht ist.

Beispiele

Es wurden 11 Blondiermittel zubereitet, deren Zusammensetzung in Gew.-% in Tabelle 1 angegeben sind. In den Beispielen A1 bis A5 wurden verschiedene Blondiermittel, die frei von Ammoniumsalzen sind, mit primären Aminen entstaubt. In den Beispielen B1 bis B5 wurde das Verhalten von Blondiermitteln mit einem ethoxylierten Kokosamin untersucht. Während Beispiel B1 frei von Ammoniumsalzen ist, enthalten die Beispiele B2 bis B5 übliche Ammoniumsalze. Das Beispiel V ist eine Vergleichszubereitung ohne Ammoniumsalze und frei von Verbindungen der Formeln (I) bis (III).

Alle Mittel außer der Vergleichszubereitung V waren staubfrei.

Alle Mittel ergaben beim Vermischen mit einem 6%igen Entwickler (Marktprodukt Poly Brillance) im Verhältnis 1:1 innerhalb kurzer Zeit homogene Mischungen (Vergleichszubereitung V wurde im Verhältnis 0,92:1 gemischt).

Die ammoniumsalzhaltigen Mischungen (B2-B5) zeigten unmittelbar nach der Herstellung und auch nach 4-monatiger Lagerung bei Raumtemperatur keinen Ammoniakgeruch.

Dunkelblonde Haarsträhnen (Fischbach + Miller, Code 6923) von ca. 0,5g Gewicht wurden mit jeweils ca. 2g Blondiermittel 30min lang blondiert. Im Anschluß erfolgte eine visuelle Beurteilung im Vergleich zu Rezepturen, die keine Entstaubungsmittel enthielten. Eine Beeinträchtigung der Aufhellwirkung der erfindungsgemäßen Mittel konnte nicht festgestellt werden.

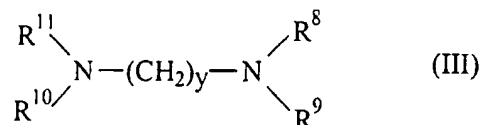
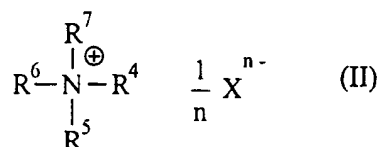
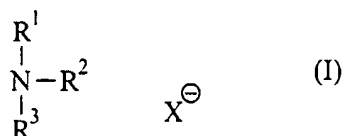
Tabelle 1:

Komponenten	A1	A2	A3	A4	A5	B1	B2	B3	B4	B5	V
Ammoniumperoxidisulfat	–	–	–	–	–	–	19,0	19,0	–	–	–
Kaliumperoxidisulfat	55,5	53,5	51,5	–	–	53,0	36,0	–	48,0	–	57,4
Natriumperoxidisulfat	–	–	–	56,5	46,5	–	–	36,0	–	45,0	–
Natriummetasilikat	18,0	18,0	18,0	18,0	18,0	18,0	18,0	18,0	18,0	18,0	19,4
Magnesiumhydroxy-carbonat	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,2
Natriumchlorid	–	2,0	5,0	–	–	2,0	–	–	5,0	–	2,2
Kaliumsulfat	–	–	–	–	10,0	–	–	–	–	5,0	–
Ammoniumsulfat	–	–	–	–	–	–	–	–	–	5,0	–
Ammoniumchlorid	–	–	–	–	–	–	–	–	2,0	–	–
Natriumstearat	11,0	11,0	11,0	11,0	11,0	11,0	11,0	11,0	11,0	11,0	11,8
Pyrogenes Siliziumdioxid	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,7
Dinatriumdihydrogen-ethylendiamintetraacetat	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,1
Monoethanolamin	7,0	7,0	–	–	–	–	–	–	–	–	–
2-Amino-2-methyl-1-propanol	–	–	8,0	8,0	8,0	–	–	–	–	–	–
Dehydat [®] -50 ¹	–	–	–	–	–	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	–
Trinatriumphosphat	2,0	2,0	–	–	–	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,2
Gesamtmenge	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

¹ Bis (2-hydroxyethyl)kokosamin (HENKEL)

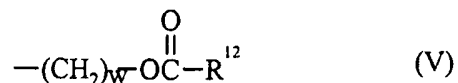
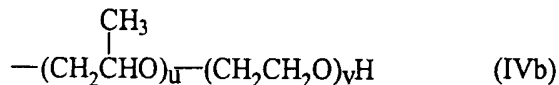
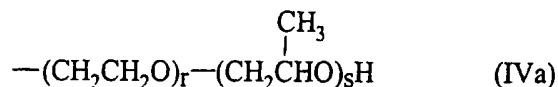
P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Mittel zum Blondieren menschlicher Haare auf Basis mindestens einer festen Peroxoverbindung und mindestens eines festen Alkaliträgers, dadurch gekennzeichnet, daß es als Pulver oder Paste vorliegt und 0,1 - 25 Gew.-% mindestens eine Verbindung der Formeln (I) bis (III)



wobei die Reste R¹ bis R¹¹ unabhängig voneinander stehen für

- Wasserstoff
- verzweigte oder unverzweigte C₁- bis C₂₂-Alkylgruppen
- verzweigte oder unverzweigte, einfach oder mehrfach ungesättigte C₁- bis C₂₂- Alkylgruppen
- verzweigte oder unverzweigte C₁- bis C₂₂-Hydroxyalkylgruppen
- oder Substituenten der Formeln (IVa), (IVb) bzw. (V)



wobei r, s, u und v unabhängig voneinander von 0 bis 6 variieren können, w eine ganze Zahl von 1 bis 4 und R¹² eine verzweigte oder unverzweigte, gesättigte, einfach oder mehrfach ungesättigte C₁- bis C₂₂-Alkylgruppe sein kann,

X ein Anion einer physiologisch verträglichen, anorganischen oder organischen Säure, n eine ganze Zahl und y eine ganze Zahl von 1 bis 6 ist mit den Maßgaben, daß

- bei Verbindungen der Formel (I) mindestens einer der Reste R¹ bis R³ eine C₁- bis C₂₂-Kette enthalten muß,
- bei Verbindungen der Formel (II) mindestens einer der Reste R⁴ bis R⁷ ausgewählt ist aus Substituenten der Formeln (IVa) oder (IVb), und
- der Schmelzpunkt der Verbindungen der Formel (I) bis (III) unterhalb von 60 °C liegt,

enthält.

2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es eine anorganische feste Peroxoverbindung enthält.
3. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß es eine Verbindung der Formel (I) enthält, mit der Maßgabe, daß mindestens einer der Substituenten eine verzweigte oder unverzweigte, gesättigte, einfach oder mehrfach ungesättigte C₁- bis C₂₂-Alkylgruppe ist.

4. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es als Verbindung der Formel (I) ein Derivat des Kokosamins enthält, insbesondere eine ethoxyliertes Kokosamin.
5. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es als Verbindung der Formel (I) ein Derivat des Sojaamins enthält.
6. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es als Verbindung der Formel (III) ein ethoxyliertes Derivat des Talgamins enthält.
7. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungen der Formeln (I) bis (III) in einer Menge von 0,8 - 12 Gew.-%, insbesondere in einer Menge von 1 bis 8 Gew.-%, enthalten ist.
8. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es nichtionogene grenzflächenaktive Substanz in Mengen von 0,5 - 10 Gew.-% enthält.
9. Mittel einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß es eine nichtionogene grenzflächenaktive Substanz, ausgewählt aus
 - alkoxylierten Fettalkoholen und Fettsäuren mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen und 1 bis 30 Ethylenoxid- und/oder Propylenoxid-Einheiten, die eine Alkylendgruppe, insbesondere eine Methylgruppe, am Ende der Alkoxygruppenkette aufweisen können,
 - alkoxylierten Mono-, Di- und Triglyceriden,
 - Polyglycerinestern und alkoxylierten Polyglycerinestern,
 - Sorbitan-Fettsäureestern und alkoxylierten Sorbitan-Fettsäureestern,
 - Alkylphenolalkoxylaten mit 6 bis 21 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette und 0 bis 30 Ethylenoxid- und/oder Propylenoxid-Einheitenenthält.

10. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß es bei Raumtemperatur feste Seifen, insbesondere Natriumstearat, in Mengen von 5-20 Gew.-%, insbesondere 10-15 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Blondiermittel, enthält.
11. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß es im übrigen frei von Ölen und flüssigen Wachsen ist, wobei Parfümöle ausgenommen sind.
12. Verwendung eines der Mittel der Ansprüche 1 bis 11 zum Blondieren menschlicher Haare.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PC/EP 99/03564

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 A61K7/135

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR 2 317 910 A (MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY) 11 February 1977 (1977-02-11) page 1, line 20 - page 2, line 4 page 8, line 6 - line 35 page 10, line 2 - line 8 ---	1,2,6,7, 11,12
X	DE 196 08 541 A (HENKEL KGAA) 11 September 1997 (1997-09-11) examples 1-3 ---	1,2,7,8, 10-12
X	FR 2 276 809 A (KINTEX INC.) 30 January 1976 (1976-01-30) examples 1,2 ---	1,2,7-9, 11,12
X	FR 2 126 256 A (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY) 6 October 1972 (1972-10-06) page 3, line 20 - page 4, line 26 ---	1,2,7, 11,12
-/-		

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 September 1999

Date of mailing of the international search report

01/10/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Alvarez Alvarez, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PC./EP 99/03564

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DE 195 48 132 A (HENKEL KGAA) 26 June 1997 (1997-06-26) the whole document ---	1-3,5, 7-12
Y	GB 2 033 939 A (BRISTOL-MYERS COMPANY) 29 May 1980 (1980-05-29) page 5, line 12 - line 13 page 7, line 46 - line 47 page 8, line 55 - line 56 ---	1-3,5, 7-12
A	EP 0 168 719 A (REVLON INC.) 22 January 1986 (1986-01-22) page 20, line 17 - line 21 ---	4,6
A	CH 632 410 A (BRISTOL-MYERS COMPANY) 15 October 1982 (1982-10-15) page 2, right-hand column, line 40 - line 50 page 3, left-hand column, line 24 -page 4, right-hand column, line 28 page 5, left-hand column, line 8 - line 28 tables 1,2 ---	1,2,7,8, 11,12
A	US 5 628 991 A (HENRI SAMAIN ET AL.) 13 May 1997 (1997-05-13) column 2, line 26 - line 52 column 3, line 21 - line 25 examples 8-11 -----	1,2,7-9, 11,12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PC./EP 99/03564

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2317910 A	11-02-1977	GB 1555463 A US 4313932 A	14-11-1979 02-02-1982
DE 19608541 A	11-09-1997	WO 9732564 A EP 0884999 A	12-09-1997 23-12-1998
FR 2276809 A	30-01-1976	AU 7076774 A	08-01-1976
FR 2126256 A	06-10-1972	AU 456769 B AU 3910072 A BE 779599 A CA 972506 A DE 2207979 A ES 399764 A GB 1378671 A IT 959547 B NL 7202293 A,B, US 3749674 A	16-01-1975 23-08-1973 21-08-1972 12-08-1975 31-08-1972 01-12-1974 27-12-1974 10-11-1973 24-08-1972 31-07-1973
DE 19548132 A	26-06-1997	AU 1193297 A WO 9723196 A EP 0868166 A	17-07-1997 03-07-1997 07-10-1998
GB 2033939 A	29-05-1980	AU 5177179 A BE 879364 A CA 1111349 A CH 642534 A DE 2941511 A DK 425479 A FI 793123 A,B, FR 2438477 A GR 74489 A IE 48961 B IT 1206994 B LU 81777 A NL 7907552 A SE 7908473 A US 4507278 A ZA 7905463 A	17-04-1980 11-04-1980 27-10-1981 30-04-1984 30-04-1980 13-04-1980 13-04-1980 09-05-1980 28-06-1984 26-06-1985 17-05-1989 07-05-1980 15-04-1980 13-04-1980 26-03-1985 29-10-1980
EP 168719 A	22-01-1986	AU 578957 B AU 4473085 A CA 1258636 A DE 3584544 A JP 61037717 A US 4714610 A	10-11-1988 23-01-1986 22-08-1989 05-12-1991 22-02-1986 22-12-1987
CH 632410 A	15-10-1982	NONE	
US 5628991 A	13-05-1997	FR 2676173 A DE 69201009 D DE 69201009 T EP 0512879 A JP 5246827 A	13-11-1992 09-02-1995 03-08-1995 11-11-1992 24-09-1993

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 A61K7/135

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	FR 2 317 910 A (MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY) 11. Februar 1977 (1977-02-11) Seite 1, Zeile 20 - Seite 2, Zeile 4 Seite 8, Zeile 6 - Zeile 35 Seite 10, Zeile 2 - Zeile 8 ----	1, 2, 6, 7, 11, 12
X	DE 196 08 541 A (HENKEL KGAA) 11. September 1997 (1997-09-11) Beispiele 1-3 ----	1, 2, 7, 8, 10-12
X	FR 2 276 809 A (KINTEX INC.) 30. Januar 1976 (1976-01-30) Beispiele 1, 2 ----	1, 2, 7-9, 11, 12
X	FR 2 126 256 A (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY) 6. Oktober 1972 (1972-10-06) Seite 3, Zeile 20 - Seite 4, Zeile 26 ----	1, 2, 7, 11, 12
	----- -/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

24. September 1999

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

01/10/1999

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Alvarez Alvarez, C

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	DE 195 48 132 A (HENKEL KGAA) 26. Juni 1997 (1997-06-26) das ganze Dokument ---	1-3,5, 7-12
Y	GB 2 033 939 A (BRISTOL-MYERS COMPANY) 29. Mai 1980 (1980-05-29) Seite 5, Zeile 12 - Zeile 13 Seite 7, Zeile 46 - Zeile 47 Seite 8, Zeile 55 - Zeile 56 ---	1-3,5, 7-12
A	EP 0 168 719 A (REVLON INC.) 22. Januar 1986 (1986-01-22) Seite 20, Zeile 17 - Zeile 21 ---	4,6
A	CH 632 410 A (BRISTOL-MYERS COMPANY) 15. Oktober 1982 (1982-10-15) Seite 2, rechte Spalte, Zeile 40 - Zeile 50 Seite 3, linke Spalte, Zeile 24 - Seite 4, rechte Spalte, Zeile 28 Seite 5, linke Spalte, Zeile 8 - Zeile 28 Tabellen 1,2 ---	1,2,7,8, 11,12
A	US 5 628 991 A (HENRI SAMAIN ET AL.) 13. Mai 1997 (1997-05-13) Spalte 2, Zeile 26 - Zeile 52 Spalte 3, Zeile 21 - Zeile 25 Beispiele 8-11 -----	1,2,7-9, 11,12

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PL./EP 99/03564

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
FR 2317910 A	11-02-1977	GB 1555463 A US 4313932 A	14-11-1979 02-02-1982
DE 19608541 A	11-09-1997	WO 9732564 A EP 0884999 A	12-09-1997 23-12-1998
FR 2276809 A	30-01-1976	AU 7076774 A	08-01-1976
FR 2126256 A	06-10-1972	AU 456769 B AU 3910072 A BE 779599 A CA 972506 A DE 2207979 A ES 399764 A GB 1378671 A IT 959547 B NL 7202293 A,B, US 3749674 A	16-01-1975 23-08-1973 21-08-1972 12-08-1975 31-08-1972 01-12-1974 27-12-1974 10-11-1973 24-08-1972 31-07-1973
DE 19548132 A	26-06-1997	AU 1193297 A WO 9723196 A EP 0868166 A	17-07-1997 03-07-1997 07-10-1998
GB 2033939 A	29-05-1980	AU 5177179 A BE 879364 A CA 1111349 A CH 642534 A DE 2941511 A DK 425479 A FI 793123 A,B, FR 2438477 A GR 74489 A IE 48961 B IT 1206994 B LU 81777 A NL 7907552 A SE 7908473 A US 4507278 A ZA 7905463 A	17-04-1980 11-04-1980 27-10-1981 30-04-1984 30-04-1980 13-04-1980 13-04-1980 09-05-1980 28-06-1984 26-06-1985 17-05-1989 07-05-1980 15-04-1980 13-04-1980 26-03-1985 29-10-1980
EP 168719 A	22-01-1986	AU 578957 B AU 4473085 A CA 1258636 A DE 3584544 A JP 61037717 A US 4714610 A	10-11-1988 23-01-1986 22-08-1989 05-12-1991 22-02-1986 22-12-1987
CH 632410 A	15-10-1982	KEINE	
US 5628991 A	13-05-1997	FR 2676173 A DE 69201009 D DE 69201009 T EP 0512879 A JP 5246827 A	13-11-1992 09-02-1995 03-08-1995 11-11-1992 24-09-1993